研 究

Al₂O₃-SiC 焼 結 体 の 性 質*

勝村 祐次**, 小林 正樹**, 小堀 景一**, 鈴木 寿***

Yuji Katsumura, Masaki Kobayashi, Keiichi Kobori and Hisashi Suzuki: Some properties of Al₂O₃-SiC sintered compact.

The microstructure, density, transverse-rupture strength (TRS), etc. of Al₂O₃-SiC ceramics prepared by hot-pressing at 2123 K have been studied. Here, the particle size of two sorts of starting powders, that is, Al₂O₃ and SiC powders were widely varied in the range of 0.3–3.0 μm.

It was found that the strength of Al₂O₃-SiC ceramics was strongly affected by the microstructural defects acting as fracture sources. It was also found that the Al₂O₃-(25–30) vol% SiC ceramics, when the required microstructure was obtained by means of a suitable combination of particle size of starting powders, showed a very excellent TRS as high as about 1 GPa or more. The strengthening mechanism of Al₂O₃-SiC ceramics as above mentioned was discussed in detail.

(Received June 22, 1987)

I 緒 言

著者らは既報¹⁾において、Al₂O₃ 粉末に各種炭化物粉末を添加した黒セラミックスの耐酸化性（大気中，1573～1773K）を調べ、Al₂O₃-SiC 系のそれは、Al₂O₃-TiC に比べても、また他の黒セラミックスに比べても著しく優れることを示した。さらに SiC 粉末の代わりに SiC ウィスカを用いても同様に耐酸化性が優れることを示した。ところで Al₂O₃ 基セラミックスを高速切削工具材料として用い、優れた切削性能を期待しようとするには、耐酸化性と共に強度の優れることがまず必要となる。

故に、耐酸化性が著しく優れる Al₂O₃-SiC 系においては、その高強度化が重要な課題となる。ところでこれに関連して、最近 SiC 粉末の代わりに 10 μm 程度の短繊維ウィスカを用いると、繊維強化が可能になるとする報文が見られるが²⁻⁴⁾、そのような短繊維でも十分に強化されるものであろうかと、やや疑問に思われる。よってここでは SiC 粉末を用いての研究を行うこととした。すなわち焼結体中に粗大な組織的欠陥を生じないようにしさえすれば、所望の高強度かつ異方性のない黒セラミックスが得られる筈であると考え、このようなセラミックスの主として機械的性質とマイクロ組織との関係を詳細に検討した。

II 試料調製および実験方法

Al₂O₃ 粉末（粒度，0.3～3.0 μm）と SiC 粉末（以下 SiC という；粒度，0.3～2.0 μm）とを原料とし、二種の粉末粒度を種々組合せるという方法により、Al₂O₃-25 vol% SiC セラミックス（寸法，50×50×5 mm³）をホット・プレスによって作った。比較のため、SiC ウィスカ（以下 SiC(w) という；タテホ化学製，寸法は約 φ0.4 μm×20 μm）を用いた同一組成，寸法のセラミックスも作製した。ここで、混合はいずれの場合も湿式ボールミルで、Al₂O₃ ボールを用いて 172.8 ks 行い、ホット・プレス

条件は Ar 気流中，2123 K×49 MPa，3.6 ks とした。SiC 量を 25 vol% としたのは、George ら⁵⁾は SiC(w) を 20 vol% としたセラミックスについてその抗折力(σ_m)を示していること、Keith ら⁶⁾の Al₂O₃-SiC(w) 切削工具に関する報文では、SiC(w) を 50 vol% 以下（著者らの分析値，30 vol%）としていることを考慮したことによる。必要により、SiC 量を 5～45 vol% の範囲で変化させたセラミックスも調製した。

種々のホット・プレス板材から 3×4×35 mm³ の試験片を切り出し、以下の試験に供した。すなわち相対密度、σ_m（スパン，30 mm）、SEM による破面組織、および破面上に生じる組織的欠陥の種類、寸法などを調べた。σ_m と破面組織の関係については特に詳しく調べ、高強度セラミックスの得られる条件を求めようとした。結果的に、高強度セラミックスの得られることが分かったので、最後に σ_m に及ぼす SiC 量の影響についても検討を加えた。

III 実験結果

以下、粉末粒度については便宜的に μm を略すことにし、先ず Al₂O₃ 粒度を変化させ、SiC 粒度を 0.3 一定とした時の焼結体の性質を調べ、Fig. 1 を得た。図には SiC(w) を用いた場合の結果も示したが、密度は SiC と SiC(w) とではほとんど差がなく、Al₂O₃ 粒度を 0.3～0.7 と細かくすると、いずれもほぼ 100% となる。しかし粒度が 0.7 以上では漸減し、粒度 1.5 以上では約 99% を示す。他方 σ_m は、SiC(w) の場合は Al₂O₃ 粒度に関係なく約 800 MPa を示し、この値は George ら⁵⁾の結果とよく一致した。これに対し SiC の場合は、Al₂O₃ 粒度が細くなる程 σ_m は上昇し、粒度 0.3 では約 1 GPa の高強度を示し、SiC(w) の場合よりも優れる。

* 昭和62年11月本協会秋季大会にて発表，昭和62年6月22日受理。

** 東芝タンガロイ（株），〒235 横浜市磯子区新杉田町8。

*** 千葉工業大学工学部，〒275 習志野市津田沼2-17-1。

Fig. 1 Effects of Al_2O_3 and SiC particle size on transverse-rupture strength and relative density. (a) $0.3\ \mu\text{m}$ SiC, (b) $\phi\ 0.4 \times 20\ \mu\text{m}$ SiC whisker.

上記の結果から, σ_m は99~100%密度において差を生じない(SiC(w)の結果, 参照)こと, および SiC の場合は SiC(w) と異なり, σ_m が Al_2O_3 粒度に影響されることが分かった。そこで Fig. 1 に対応する SEM 組織

(破面)を Photo. 1 に掲げた。これは, Al_2O_3 粒度を 0.3, 1.5, 3.0 とし, これに SiC または SiC(w) を配した時の組織例であるが, これより次のことが分かる。SiC (w) の場合は, 原料 Al_2O_3 粒度が大きくなると, 組織中に生じる Al_2O_3 の結晶粒度も大きくなるが, ほぼ均一な組織を示す。しかし SiC の場合は, 原料粒度が小的时候には均一微細な組織となるが, それが大となると, この場合も Al_2O_3 は粗粒化する。そして局所的に, より粗大な Al_2O_3 粒子や SiC の偏析領域(矢印)などが見られるようになる。次に SiC を用いたセラミックスについて破壊の起源を調べたところ微粒 Al_2O_3 (0.3) の場合は既述の均一微細組織を反映して, 破壊の起源となった組織的欠陥(Al_2O_3 の凝集体)の寸法は約 $10\ \mu\text{m}$ 以下と著しく小さかったが, Al_2O_3 粒度が3.0の場合は, 粗粒 Al_2O_3 または Al_2O_3 の凝集体($>20\sim30\ \mu\text{m}$)が, あるいは SiC の偏析域が破壊の起源として観察された。Photo. 2 (a, a') には破壊の起源となった Al_2O_3 の凝集体の例を, (b, b') には同じく破壊の起源となった SiC の偏析域の例を示した。ここで (a), (b) は破壊の起源となった領域(矢印)を低倍で示し, (a'), (b') はそれら領域を拡大し

Photo. 1 Microstructures of Al_2O_3 -25 vol% SiC ceramics prepared by using different particle size of Al_2O_3 and $0.3\ \mu\text{m}$ SiC and $\phi\ 0.4\ \mu\text{m}$ SiC whisker. (a) $0.3\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 , (b) $1.5\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 , (c) $3.0\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 .

Photo. 2 Fracture surfaces of Al₂O₃-25 vol% SiC ceramics, showing fracture sources (indicated by arrows). 3.0 μ m Al₂O₃ and 0.3 μ m SiC powders, used. (a, a') coagulated area of Al₂O₃, (b, b') segregated area of SiC.

て示したものである。以上によると、原料 Al₂O₃ が 0.3 では高強度を示し、3.0 では低強度になった理由が明らかとなる。すなわち組織が均一で粗大な組織の欠陥を含まない場合は、予想通り高強度セラミックスの得られることが裏づけられた。

そこで原料 Al₂O₃ 粒度を二通り (0.3, 3.0) とし、それぞれに粒度の異なる SiC (0.3, 2.0) を配したセラミックスを改めて調製し、密度および σ_m を測定し、Fig. 2 を得た。Al₂O₃ と SiC の粒度がそれぞれ (0.3, 0.3), (3.0, 0.3) の場合を Fig. 1 と比べると、密度、 σ_m ともほとんどよく一致し、再現性が極めてよい。他方、両粒度の組

合せが (0.3, 2.0) の場合は、(0.3, 0.3) の場合よりも強度のばらつきが大となり、(3.0, 2.0) の場合は (3.0, 0.3) の場合よりもやや低強度となるようである。

Photo. 3 (a, b) は (0.3, 2.0) と (3.0, 2.0) の場合の破面組織例を示す。前者の方がより均一組織となるが、これを Photo. 1(a) に示した (0.3, 0.3) の組織と比べると、全

Fig. 2 Effects of Al₂O₃ and SiC particle size on transverse-rupture strength and relative density. (a) 0.3 μ m SiC, (b) 2.0 μ m SiC.

Photo. 3 Microstructures of Al₂O₃-25 vol% SiC ceramics. (a) 0.3 μ m Al₂O₃ plus 2.0 μ m SiC, (b) 3.0 μ m Al₂O₃ plus 2.0 μ m SiC.

体的に Al_2O_3 が粗粒化している。この場合 σ_m が低強度側にばらついたのは、それら粗粒 Al_2O_3 の凝集体が破壊の起源になったことを示唆する。(3.0, 2.0) の場合は (3.0, 0.3) の場合より Al_2O_3 が粗粒化し、局所的に粗大 Al_2O_3 粒子が発生し、例えばこのような組織のために (3.0, 0.3) の場合よりも低強度になったと思われる。

以上の結果は要するに、二種の原料粉末の粒度を適当に組合せることにより、焼結体中に生じる組織的欠陥の寸法を約 $10\mu\text{m}$ 以下に減少させると、 $\sigma_m \approx 1\text{GPa}$ にも及ぶセラミックスの得られることを示す。

IV 考 察

本研究では、耐酸化性が著しく優れる Al_2O_3 -SiC 黒セラミックス¹⁾ の応用に当たっては、その強度向上をはかることが先ず重要であり、それには原料の Al_2O_3 と SiC の粒度を変化させ、焼結体中に生じる欠陥寸法を出来る限り減少させることが必要と考え、 σ_m と焼結体組織（破面組織）との関係を詳しく調べた。そして、その結果は予想通りとなり、 $\sigma_m \approx 1\text{GPa}$ もの高強度セラミックスの得られることが判明した。耐酸化性と共に、強度の優れるセラミックスは優れた切削性能を示すと考えられるが、その詳細は後報で述べることにし、以下、原料粉末の粒度の組合せに基づくセラミックスの強度、または強化について考察を加えることにした。

一般に黒セラミックスでは、添加炭化物粒子が焼結時に Al_2O_3 再結晶粒の粒界移動を阻止し、 Al_2O_3 の微粒化（粗粒化阻止）に役立つと考えてよい。そうすると、SiC を添加し、その粒子間距離が λ になったとすると、一般に焼結体中には最大 λ オーダの Al_2O_3 再結晶粒または Al_2O_3 の凝集体を生じ、高密度材（マイクロポアの寸法は λ 以下）の場合、それらは破壊の起源として作用する。故に今、 Al_2O_3 と SiC 粉末の粒度をそれぞれ d_1, d_2 ；SiC の体積率を β とすると、 d_2 と β との関係で可能な限り λ を小とし、しかも $(d_1, d_2) < \lambda$ の条件が満たされることが、高強度セラミックスを得るための要件となろう。そこで、SiC の単位体積中における粒数を n_2 とすると、

$$\lambda = n_2^{-1/3} = (\pi/6\beta)^{1/3} \cdot d_2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

故に本研究の場合 ($\beta=0.25$) は、

$$\lambda \approx 1.3 \times d_2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

よって、 $d_2=0.3\sim 2.0$ に対し、 $\lambda=0.39\sim 2.6$ となり、(0.3, 0.3), (0.3, 2.0), (3.0, 2.0) の場合は $d_1 \leq \lambda$ となる。すなわち合理的な場合であり、(0.3, 0.3) の場合には λ が最小となるために、 σ_m が最も優れたことが一応説明できる（後述）。他方、(3.0, 0.3) のような場合は不合理な組合せで、SiC は偏析を余儀なくされ、既述のように低強度となったことが説明できる。

ところで、(0.3, 0.3) の場合の破壊の起源は約 $10\mu\text{m}$

以下となり、 λ 値 (0.39) より著しく大きくなった。このことは Photo. 1(c) と Photo. 2(a, b) に示した (3.0, 0.3) の場合も全く同様であった。そこでこの原因は以下のように考えられた。一般にボールミル混合では厳密な意味で均一混合が得られず、また比重が小さく乾燥時に各粉末が偏析する可能性があること、さらには原料粉末は均粒でないことがその原因と思われた。ここで上記の (3.0, 0.3) のような場合 ($d_1 > \lambda$) は、SiC が幾何学的に偏析せざるを得なくなることはいう迄もないことである。故に上述の議論は理想的な場合についてであり、強度に関する一応の目安を与えるものとしてよいと思う。そしてこのように考えると、Fig. 1, Fig. 2 に示した上記以外の強度に関する結果は、すべて定性的には理解できると思われた。

さて Al_2O_3 -SiC(w) の場合、 d_1 に関係なく、 $\sigma_m \approx 800\text{MPa}$ とほぼ一定の強度を示したが、この理由は次のように考えられた。SiC(w) の寸法は $\phi 0.4\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ （粒度に換算して、 $d_2=1.7$ ）であるので、 $\lambda=2.2$ となる。したがってこの λ 値は $d_1=0.3\sim 3.0$ に対して、おおよそ合理的である。故に既述のように、この場合はほぼ均粒組織を示し、破壊の起源として作用した Al_2O_3 粒度が大幅に変わらなかったために、 d_1 が変動しても σ_m がほとんど変わらなかったものと思われた。ただし、この場合も $\lambda=2.2$ に対して Al_2O_3 粒度がかなり大きくなり、SiC(w) の偏析が示唆されたことは、SiC 粉末の場合と同様ではないかと思われた。

以下念のために β の影響を調べた。ここで (0.3, 0.3) の組合せで $\beta=5\sim 45\%$ としたが、 σ_m の結果は Fig. 3 の通りとなった。 σ_m は $\beta=25\sim 30\%$ で最大 1GPa を示し、 β が少量でも多量でも σ_m が低下した。Photo. 4 に 5, 15, 45%SiC の場合の破面組織例を示したが、 β が少量では Al_2O_3 が著しく粗粒化し、他方多量過ぎると SiC の偏析域が生じ、したがっていずれの場合も低強度となったことが明らかである。すなわち予想通りの結果が得られた。ここで、25~30 vol%SiC 添加で最大強度が得ら

Fig. 3 Effects of SiC contents on transverse-rupture strength of Al_2O_3 -SiC ceramics prepared by using $0.3\mu\text{m}$ Al_2O_3 and $0.3\mu\text{m}$ SiC.

Photo. 4 Microstructures of Al₂O₃-SiC ceramics prepared by using 0.3 μm Al₂O₃ and 0.3 μm SiC powders. (a) 5 vol% SiC, (b) 15 vol% SiC, (c) 45 vol% SiC.

れたことについて付言すると、既述の内容から明らかのように、最適 SiC 添加量は製造条件依存で変化するべきものと考えている。

V 総 括

粒度が異なる Al₂O₃ 粉末 (0.3~3.0 μm) と SiC 粉末

(0.3~2.0 μm) とを原料粉として、主に Al₂O₃-25 vol% SiC 焼結体を Ar 気流中、2123 K でのホット・プレスによって作製し、焼結体の組織、密度、抗折力などを詳しく調べた。得られた結果は以下の通りであった。

- (1) 焼結体の密度は、原料 Al₂O₃ 粉が微粒である程上昇し、0.3~0.7 μm 程度の場合は容易に100%密度に達する。
- (2) 焼結体組織は、SiC 粒度が細かい場合程微粒化し、均一組織を示すようになる。両種粉末の粒度を細かくする程、均一微粒組織が得られ易くなる。
- (3) 焼結体の抗折力は、組織中の粗大欠陥 (粗大 Al₂O₃, Al₂O₃ 凝集体, SiC の偏析域など) によって律せられる。すなわち組織中に、そのような粗大欠陥を生じないように、両種原料粉末の粒度を適切に調整し、均一微粒組織の焼結体とすると、焼結体強度は著しく上昇し、Al₂O₃-25 vol% SiC 焼結体の抗折力は約 1 GPa にも達するようになる。
- (4) Al₂O₃-SiC 焼結体の強度は SiC 量が少な過ぎても、多過ぎても低下し、本研究の範囲では、25~30 vol% SiC 添加で最大抗折力を示した。ただし、SiC の最適量は製造条件に依存するであろう。

文 献

- 1) 勝村, 小堀, 鈴木: 粉体 および 粉末冶金, **34** (1987), 522.
- 2) G. C. Wei and P. F. Becher: Bull. Am. Ceram. Soc., **64** (1985), 298.
- 3) K. H. Smith: CARBIDE AND TOOL JOURNAL, **18**, 5 (1986), 6.
- 4) J. R. Porter, F. F. Lange and A. H. Chokshi: Bull. Am. Ceram. Soc., **66** (1987), 343.